

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-193681

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

---

(51)Int.Cl. C04B 35/66  
F27D 1/00

---

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
391105

(22)Date of filing : 22.12.2000 (72)Inventor : KIDA OTOJIRO  
MIYAGISHI YOSHIMASA

---

(54) CASTABLE REFRACTORY AND WASTE MELTING FURNACE UTILIZING  
IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a castable refractory suitable for a waste melting furnace which does not contain chromium and has good corrosion resistanceslag infiltration resistancethermal shock resistance and workability.

SOLUTION: The castable refractory characteristically contains refractory particles of 92-99% and a binder of 1-8% and the refractory particles contain excess magnesia spinel particles 15-95% and a total of excess alumina spinel particles and/or alumina particles in the amount of 5-10% converted into the amount of corundum crystals while the balance materially consists of roughly theoretical composition of spinel particles.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Are 92 to 99% of fireproof particles and 1 to 8% of binding material included unshaped refractories and fireproof particles. Unshaped refractories which contain 5 to 10% with a total amount which converted over alumina spinel particles and/or an alumina particle into a corundum crystal including overmagnesia spinel particles 15 to 95% and are characterized by what the remainders are abbreviated theoretical presentation spinel particles substantially. However, in the above, spinel particles mean particles whose total quantities of a MgO ingredient and an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient are not less than 95% including a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal including a MgO ingredient 5 to 60%. A MgO quantitative formula in said spinel particle calls not less than 5% and less than 23% of thing over alumina spinel particles calls not less than 23% and less than 33% of thing abbreviated theoretical presentation spinel particles and calls not less than 33% and 60% or less of thing overmagnesia spinel particles.

[Claim 2] The unshaped refractories according to claim 1 which contain an alumina particle 1 to 10% in fireproof particles.

[Claim 3] The unshaped refractories according to claim 2 whose particle diameter of an alumina particle is less than 0.105 mm.

[Claim 4] The unshaped refractories according to claim 1 which contain over alumina spinel particles 5 to 15% in fireproof particles.

[Claim 5] The unshaped refractories according to claim 1, 2, 3 or 4 which contain alumina cement not less than 50% in binding material.

[Claim 6] Claims 1-5 which contain aluminum lactate in binding material are unshaped refractories of a statement either.

[Claim 7] Claims 1-6 which contain a dispersing agent 0.02 to 0.3% in unshaped refractories are unshaped refractories of a statement either.

[Claim 8] Claims 1-7 are the waste melting furnaces with which a furnace wall used at least an unshaped-refractories execution body formed from unshaped

refractories of a statement in part either.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to unshaped refractories suitable for the waste melting furnace which fuses waste such as burned ash excluding chromium.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years the yield of waste is increasing rapidly and the processing serves as a big social problem. As this measure the reduction, detoxication or recycling of waste is desired and scorification attracts attention as that policy. Scorification is the method of taking out the inorganic substance in waste as molten slag and reducing it substantially. There are a method of carrying out the pyrolysis of the solid waste (kitchen garbage etc.) directly and carrying out melting treatment as scorification of waste and the method of incinerating waste primarily with an incinerator and fusing secondarily the burned ash, the fly ash and the sewage sludge which were produced.

[0003] Erosion of the refractories used for a melting furnace also in which scorification is greatly influenced by the ingredient and melting temperature of molten slag such as burned ash, fly ash and sewage sludge etc. which are thrown in mainly in a furnace. Although the ingredient of molten slag is changed according to the kind of waste etc. Generally chemical compositions such as burned ash, fly ash and dry solidifying material of a sewage sludge is  $\text{O}: 1$  to  $15\%$  of  $\text{Na}_2\text{SiO}_2$ :  $15$ - $45\%$  (it is mass percentage and the same in this specification)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $10$ - $20\%$  and  $\text{CaO}$ :  $5$ - $45\%$ . In addition many harmful metals such as  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$  and  $\text{Hg}$  is also contained in burned ash or fly ash. Although there is little metal in a sewage sludge  $\text{P}_2\text{O}_5$  is contained  $5$  to  $15\%$ . Furthermore many compounds of  $\text{S}$  or

Cle etc. are contained as a volatile constituent. It is necessary to make the degree of furnace temperature of a melting furnace into a 1400-1650 °C elevated temperature.

[0004] Therefore the refractories which contain chrome oxide from a corrosion-resistant point are used now. Although its corrosion resistance is so good that the refractories containing chrome oxide have much content of chrome oxide since chrome oxide in refractories will change to harmful hexavalent chromium if it is used on atmosphere conditions such as an elevated temperature and alkali there is a possibility of producing an environmental pollution problem.

[0005] As refractories which are not calcinated [which does not contain chromium] although there are a magnesia carbon system an alumina silicon carbide-carbon system an alumina system etc. since corrosion resistance equivalent to the refractories of calcination and spalling resistance are not secure it is not enough as refractories for waste melting furnaces. What is excellent in corrosion resistance thermal shock resistance and workability and is suitable for waste melting furnaces by the unshaped refractories which do not contain chromium is not known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Excluding chromium this invention is excellent in corrosion resistance slag-proof perviousness thermal shock resistance and workability and aims at offer of unshaped refractories suitable for a waste melting furnace etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is 92 to 99% of fireproof particles and 1 to 8% of binding material included unshaped refractories and fireproof particles. It contains 5 to 10% with a total amount which converted over alumina spinel particles and/or an alumina particle into a corundum crystal including over magnesia spinel particles 15 to 95% and unshaped refractories characterized by what the remainders are abbreviated theoretical presentation spinel particles substantially are provided. However in the above spinel particles

mean into particles particles whose total quantities of a MgO ingredient and an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient are not less than 95% including a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystalincluding a MgO ingredient 5 to 60%. A MgO quantitative formula in said spinel particle calls not less than 5% and less than 23% of thing overalumina spinel particlescalls not less than 23% and less than 33% of thing abbreviated theoretical presentation spinel particlesand calls not less than 33% and 60% or less of thing overmagnesia spinel particles.

[0008]This invention provides a waste melting furnace with which a furnace wall used at least an unshaped-refractories execution body formed from the above-mentioned unshaped refractories in part.

[0009]

[Embodiment of the Invention]In this specificationunshaped refractories mean the whole granular material before adding waterand the execution body formed from the unshaped refractories is called unshaped-refractories execution body. The unshaped refractories (henceforth these unshaped refractories) of this invention are provided with the following.

92 to 99% of fireproof particles.

1 to 8% of binding material.

The fireproof particles in these unshaped refractories contain overmagnesia spinel particles 15 to 95%And when it contains 5 to 10% with the total amount which converted overalumina spinel particles and/or an alumina particle into the corundum crystal and there is the remainderit is characterized by being an abbreviated theoretical presentation spinel substantially.

[0010]Howeverin this specificationspinel particles mean into particles the particles whose total quantities of a MgO ingredient and an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient are not less than 95% including a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystalincluding a MgO ingredient 5 to 60%. If a MgO ingredient exceeds 60%although it is corrosion-resistantslag-proof perviousness will fall and it will become easy to start a systematic spalling. Corrosion resistance falls that a MgO ingredient is less than 5%. The MgO ingredient in spinel particles is still more preferred in it being 7 to

55%.

[0011] Although spinel particles consist of a MgO ingredient and an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient intrinsically in this invention the purpose of an unescapable impurity or this invention and other ingredients of the grade which does not spoil an effect may be included. The total quantity of a MgO ingredient and an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient is preferred in it being not less than 97%. Although the theoretical presentations of a spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) are 28% of a MgO ingredient and 72% of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient the outstanding effect is demonstrated by using the spinel particles of various MgO:aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ingredient ratios properly in this invention.

[0012] The MgO quantitative formula in spinel particles calls not less than 5% and less than 23% of thing overalumina spinel particles calls not less than 23% and less than 33% of thing abbreviated theoretical presentation spinel particles and calls not less than 33% and 60% or less of thing overmagnesia spinel particles. Usually the corundum crystal and the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal deposit to overalumina spinel particles and to abbreviated theoretical presentation spinel particles. To overmagnesia spinel particles the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal and the periclase crystal deposit usually only including a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal.

[0013] These spinel particles seawater magnesia and alumina MgO:5-60% The method of calcinating the raw material mixture mixed so that it might become aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:40-95% of a range with a rotary kiln or the above-mentioned raw material mixture is fused with electric scorification and after cooling and grinding it is produced by the method of carrying out a particle size regulation etc. The spinel obtained by calcination is called sintering spinel and the spinel obtained with electric scorification is called electromelting (melting) spinel. As spinel particles in this invention any of a sintering spinel and a electromelting (melting) spinel may be sufficient and they may be used together.

[0014] In these unshaped refractories fireproof particles contain overmagnesia spinel particles 15 to 95%. There are few periclase crystals of isolation by the content of overmagnesia spinel particles being less than 15% and the effect that

the cubical expansion (henceforth spinel-ized expansion) by a reaction with a corundum crystal becomes small and elaborates unshaped refractories is small. On the other hand it is not good in order that spinel-ized expansion may become large too much and unshaped refractories may porosity-ize if the content of overmagnesia spinel particles exceeds 95%.

[0015] A part of overmagnesia spinel particles may be replaced by magnesia particles and abbreviated theoretical presentation spinel particles so that the quantity of a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal and a periclase crystal may not change. The calcination magnesia which calcinated the magnesium hydroxide obtained from sea water at the elevated temperature as magnesia particles in this case the fused magnesia which melting re-solidified by electromelting and ground this calcination magnesia etc. can use it preferably. The purity of magnesia particles is preferred in it being not less than 95% and still more preferred in it being not less than 98%.

[0016] In this invention fireproof particles are included 5 to 10% with the total amount which converted overalumina spinel particles and/or an alumina particle into the corundum crystal in addition to overmagnesia spinel particles. Converting into a corundum crystal here means the content of a corundum crystal. In the case of an alumina particle the whole quantity is used as a corundum crystal and in the case of overalumina spinel particles it is made into whole-quantity x corundum crystal / (corundum crystal +  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal).

[0017] Among fireproof particles the spinel-ized expansion by a reaction with the periclase crystal of isolation by corundum crystal conversion content being less than 5% becomes small the effect which elaborates unshaped refractories is small and thermal shock resistance also falls again. On the other hand when corundum crystal conversion content exceeds 10% conversely spinel-ized expansion becomes large too much unshaped refractories porosity-ize and corrosion resistance and slag-proof perviousness fall. More desirable corundum crystal conversion content is 6 to 9%.

[0018] When using an alumina particle it is desirable in the content of an alumina

particle being 1 to 10% among fireproof particles. When using overalumina spinel particles it is desirable among fireproof particles in the content of overalumina spinel particles being 5 to 15%. As content of the corundum crystal in overalumina spinel particles 70 to 80% is preferred from points such as availability. [0019] Calcination alumina fused alumina etc. can be used as an alumina particle in this invention. That by which these were generally manufactured by the Bayer process or the electromelting method ground them and particle size regulation adjustment was carried out as fireproof particles is used. The purity of an alumina particle is preferred in it being not less than 95% and still more preferred in it being not less than 98%.

[0020] The fireproof particles in these unshaped refractories make the remainder substantially abbreviated theoretical presentation spinel particles when there is the remainder in addition to overmagnesia spinel particles overalumina spinel particles and/or an alumina particle. Therefore as a crystal which exists in fireproof particles it becomes a  $MgAl_2O_4$  crystal a corundum crystal and a periclase crystal substantially.

[0021] Among fireproof particles each spinel particle mainly constitutes an aggregate part and the character as refractories is characterized. Therefore it is preferred to make the total amount of each spinel particle in fireproof particles into not less than 92%.

[0022] As fireproof particles in this invention it is desirable in particle diameters being 10 micrometers - 20 mm. In this specification the coarse grain refers to a not less than 1.19 mm less than 5 mm particle diameter particle and an inside grain means a 0.105 mm or more less than 1.19 mm particle diameter particle and a particle means the particles of less than 0.105 mm of particle diameters.

[0023] It is preferred to use properly the particles from which a particle diameter differs as spinel particles according to a presentation. That is abbreviated theoretical presentation spinel particles are preferred in respect of corrosion resistance or volume stability when coarse grain and an inside grain are made into a subject. Overmagnesia spinel particles are effective for eburnation of the



unshaped refractories by corrosion resistance or spinel-ized expansion if coarse grain and a particle are made into a subject. Overall alumina spinel particles are more effective for eburation of the unshaped refractories by spinel-ized expansion if a particle is made into a subject. When using an alumina particle for the same reason a particle is preferred and still more preferred in it being a particle (henceforth superfines) of 5 micrometers or less of particle diameters. Superfines are preferred also when using magnesia particles.

[0024] These unshaped refractories contain binding material 1 to 8%. The mechanical strength of unshaped refractories falls that binding material is less than 1% and if it exceeds 8% heat resistance and corrosion resistance will fall. The thing containing 93 to 98% of fireproof particles and 2 to 7% of binding material is still more preferred.

[0025] It is still more desirable in respect of corrosion resistance, heat resistance, mechanical strength, etc. in that a hydration reaction is caused under coexistence of water, a hardening action is brought about as a binding material, and binding material should just be alumina cement. As alumina cement, various alumina cement (a similar hydraulic alumina compound is included) which generally uses calcium aluminate as the main ingredients can be used. The content of alumina cement in binding material is preferred in it being not less than 50%.

[0026] In these unshaped refractories when aluminum lactate is contained in binding material it is desirable. As aluminum lactate, aluminum lactate normal salt, aluminum  $(\text{OCOCH}(\text{OH})\text{CH}_3)_3$  \*\*\*\*\* aluminum lactate, aluminum  $(\text{OH})(\text{OCOCH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ , aluminum  $(\text{OH})_2(\text{OCOCH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ , these hydrates, etc. are mentioned. By replacing some alumina cement by aluminum lactate, an unshaped-refractories execution body elaborates and warm strength and corrosion resistance improve further.

[0027] Since eburation will advance if binding material contains aluminum lactate and a  $\text{SiO}_2$  ingredient it is still more desirable. For example, the white powder in which the remainder consists of crystal water has preferred chemical composition: aluminum  $2\text{O}_3$ :24%,  $\text{SiO}_2$ :11.5%, and lactic acid:31% from generating alpha-alumina

and a small amount of mullites under an elevated temperature. As for aluminum lactate in this invention it is preferred to be contained 0.1 to 2% in unshaped refractories.

[0028] Since there will be digestive tightness and the slaking resistance of overmagnesia spinel particles will improve if the complex salt of aluminium hydroxide and citrate and lactic acid is furthermore included in unshaped refractories it is desirable. As such complex salt  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ :17.5% lactic acid:46.5% and citrate:33% of white powder has chemical composition for example. As for said complex salt in this invention it is preferred to be contained 0.1 to 2% in unshaped refractories. A digestive preventive effect is small in it being less than 0.1% and it is not desirable in order that an unshaped-refractories execution body may porosity-ize if it exceeds 2%.

[0029] What is 5 micrometers or less (namely superfines) of particle diameters and produces a hydration reaction as a binding material for example silica flour etc. can be used.

[0030] In order to demonstrate the function of fireproof particles more effectively in adding the water of the specified quantity to these unshaped refractories and constructing it is preferred to use together a dispersing agent or a hardening regulator. A dispersing agent and a hardening regulator are added in order to lessen influence by workability or construction atmospheric temperature.

[0031] As a dispersing agent sodium tripolyphosphate beta-naphthalene sulfonate etc. can use it preferably. As for a dispersing agent it is preferred to be contained 0.02 to 0.3% in unshaped refractories.

[0032] There are a hardening accelerator and a concrete retarder in a hardening regulator. As a hardening accelerator quicklime lithium carbonate etc. can use it preferably and oxalic acid boric acid etc. can use it preferably as a concrete retarder. In the low temperature below 15 °C hardening of alumina cement is slow and since hardening will become early if it exceeds 30 °C it is necessary to change the addition of a hardening regulator according to the atmospheric temperature at the time of construction. Generally as for a hardening regulator it is

preferred to be contained 0.05 to 0.2% in unshaped refractories. A dispersing agent and a hardening regulator may be beforehand mixed with the mixture of fireproof particles and binding material may make the water added at the time of kneading dissolved or suspended and may be added.

[0033] The unshaped-refractories execution body (henceforth this unshaped-refractories execution body) of these unshaped refractories which was excellent in workability and was formed from these unshaped refractories is also precise. Since it spinel-izes with heating in use including various spinel particles distributed uniformly and unshaped refractories elaborate these unshaped refractories are excellent in corrosion resistance and there is little osmosis of molten slag and they cannot start a systematic spalling easily.

[0034] The waste melting furnace of this invention uses this unshaped-refractories execution body for at least some furnace walls of a waste melting furnace. When the furnace wall of the portion which contacts molten slag especially is constituted from this unshaped-refractories execution body it is desirable in respect of corrosion resistance, endurance, etc. In this case, although ingredients such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  which are contained in molten slag such as burned ash, aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{O}$  react to spinel particles, etc. Since the reactant with spinel particles serves as a high viscosity substance, the furnace wall constituted from this unshaped-refractories execution body has good slag-proof perviousness, corrosion resistance cannot fall easily, and it is thought that thermal shock resistance is also high.

[0035] Thus, this unshaped-refractories execution body forms the furnace wall with large endurance which is excellent in the slag-proof perviousness to molten slag, etc., and has corrosion resistance and thermal shock resistance high as a result. Although this unshaped-refractories execution body is the best for waste melting furnaces, it is preferably used also for the various furnaces and incinerators the object for steel, the object for nonferrous metal, for cement, etc.

[0036]

[Example] An example (Example 1 - Example 12) and a comparative example

(Example 13 - Example 18) are given to below and this invention is explained to it. Mixing [\*\*\*\*(ed) each raw material so that it might become the raw material blending ratio (mass ratio) shown in Table 1 Table 2 and Table 3 and ] by an omnipotent mixer the water (they are soto gake and % to a raw material) shown in front was added and kneaded material was obtained. This kneaded material was unmolded after casting and carrying out predetermined time care of health giving vibration to an inside dimension 40mmx40mmx160mm mold by vibrator and it was dried at 110 °C for 24 hours and the test piece was obtained.

[0037] Each raw material in Table 1 Table 2 and Table 3 is as follows.

Particles C1: Coarse grain of abbreviation theoretical presentation spinel particles (sinter).

Particles C2: Inside grain of abbreviation theoretical presentation spinel particles (sinter).

Particles D1: Coarse grain of overmagnesia spinel particles (sinter). 75% and a  $MgAl_2O_4$  crystal are among particles and a periclase crystal is 25%.

Particles D2: Inside grain of overmagnesia spinel particles (sinter). 75% and a  $MgAl_2O_4$  crystal are among particles and a periclase crystal is 25%.

Particles D3: The particle of overmagnesia spinel particles (sinter). 75% and a  $MgAl_2O_4$  crystal are among particles and a periclase crystal is 25%.

Particles E1: The particle of overalumina spinel particles (sinter). 75% and a  $MgAl_2O_4$  crystal are among particles and a corundum crystal is 25%.

Particle F1: Superfines of an alumina particle.

[0038] Infinite-form 1: Nature unshaped refractories of alumina which contain  $Al_2O_3$  96%.

Infinite-form 2: Nature unshaped refractories of alumina chromia which contain  $Cr_2O_3$  10%.

alumina cement: --  $Al_2O_3$  -- 73% per part and CaO -- 26% per part -- specific surface area -- the thing of 6000- $cm^2/g$ .

Lactate: Aluminum lactate (the Taki Chemical [ Co.Ltd. ] make a trade name: TAKISERAMU M-2500).

Lactic-acid complex salt: Mixed salt which consists of aluminium hydroxide and citrate and lactic acid (the Taki Chemical [ Co.Ltd. ] make a trade name: TAKISERAMU AS-300).

Dispersing agent: Sodium tripolyphosphate.

[0039] The chemical composition of the particles C1, the particles C2, the particles D1, the particles D2, the particles D3, the particles E1 and particle F1 and a crystalline form are shown in Table 4. In addition to alumina cement in Example 17 and Example 18, the alumina particle of 5 micrometers or less of particle diameters was also blended.

[0040] [Evaluation result] The characteristic of the test piece obtained in Example 1 - Example 18 was measured and evaluated and it was shown in Table 1, Table 2 and Table 3. Evaluation criteria and the measuring method are as follows.

Bulk density (g/cm<sup>3</sup>): Measure by the refractories examining method (based on JISR2205).

Room temperature three point bending intensity after heat-treating with the flexural strength of A (MPa): 110 \*\* for 24 hours.

Room temperature three point bending intensity after heat-treating with the flexural strength of B (MPa): 1500 \*\* for 3 hours.

[0041] Thermal shock resistance (time): The cycle which takes out and quenches it out of a furnace after holding the test piece calcinated at 1300 \*\* for 3 hours for 15 minutes in a 1300 \*\* electric furnace was repeated and the number of times until it results in exfoliation was measured. The number of times of the above-mentioned cycle limited to 25 times. The direction of thermal shock resistance with much number of times until it results in exfoliation is good. When repeated 25 times the thing without exfoliation was expressed as the inside of front "25+."

[0042] A corrosion-resistant index and the slag depth of penetration (mm): The test piece of the shape of two or more trapezoid pillar was started and ground from the test piece the predetermined size was adopted and this was lined in the rotating drum. Subsequently rotating a rotating drum oxygen propane flame was blown into the axial direction of the rotating drum and it heated at 1600 \*\*. In the

state where it held at 1600 °C as erosion material the synthetic slag of burned ash and fly ash was supplied in the rotating drum and was rotated for 6 hours. The chemical composition of synthetic slag is O:2% of K<sub>2</sub>O:2% of Na<sub>2</sub>MgO:2% and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:6% aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:16% CaO:32% SiO<sub>2</sub>:32% and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:8%. Every 30 minutes synthetic slag was supplied newly and examined.

[0043] The test piece was taken out and cut after cooling a rotating drum the amount of erosions (mm) and the slag depth of penetration (mm) were measured in each part of the test piece and average value was calculated. The ratio of the amount of erosions of each example at the time of setting the amount of erosions of Example 18 to 100 was computed as a corrosion-resistant index. A corrosion-resistant index shows that the corrosion resistance of a small thing is good.

[0044] The mass rate of increase in a slaking-resistance examination (%): It is based on "the slaking property test method of dolomite clinker" of Gakushin method 7 and the mass rate of increase (%) after holding in 3-atmosphere autoclave at 134 °C for 2 hours was measured. Slaking resistance is excellent so that the mass rate of increase is small.

[0045]

[Table 1]

[0046]

[Table 2]

[0047]

[Table 3]

[0048]

[Table 4]

[0049]

[Effect of the Invention]It is easy to constructand these unshaped refractories have corrosion resistanceslag-proof perviousnessand thermal shock resistance outstanding to molten metalmolten slagglassetc. after constructionand form the furnace wall which is moreover durable. Since chromium is not includedthere is no possibility of becoming a cause of chromium contamination. Thereforethese unshaped refractories can substitute for the chromium system refractories currently used for the waste melting furnace etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-193681

(P2002-193681A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/66		C 0 4 B 35/66	T 4 G 0 3 3
F 2 7 D 1/00		F 2 7 D 1/00	B 4 K 0 5 1
			N

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-391105(P2000-391105)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 木田 晋次郎

兵庫県高砂市梅井5丁目6番1号 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 宮岸 佳正

兵庫県高砂市梅井5丁目6番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G033 AA02 AA03 AA09 AB02 AB21

BA00

4K051 AA00 AB03 BE03

(54) 【発明の名称】 不定形耐火物およびそれを利用した廃棄物溶融炉

(57) 【要約】

【課題】クロムを含まず、耐食性、耐スラグ浸透性、耐熱衝撃性、施工性に優れ、廃棄物溶融炉用に適する不定形耐火物の提供。

【解決手段】耐火性粒子92～99%と、結合材1～8%とを含む不定形耐火物であって、耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子を15～95%含み、かつアルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子をコランダム結晶に換算した含量で5～10%含み、残部が実質的に略理論組成スピネル粒子である、ことを特徴とする不定形耐火物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】耐火性粒子92～99%と結合材1～8%とを含む不定形耐火物であって、

耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子を15～95%含み、かつアルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子をコランダム結晶に換算した含量で5～10%含み、残部が実質的に略理論組成スピネル粒子である、

ことを特徴とする不定形耐火物。ただし、上記においてスピネル粒子とは、 $MgAl_2O_4$ 結晶を含み、粒子中にMgO成分を5～60%含み、かつMgO成分と $Al_2O_3$ 成分の合計量が95%以上である粒子をいう。前記スピネル粒子中のMgO成分含有量が、5%以上かつ23%未満のものをアルミナ過剰スピネル粒子といい、23%以上かつ33%未満のものを略理論組成スピネル粒子といい、33%以上かつ60%以下のものをマグネシア過剰スピネル粒子という。

【請求項2】耐火性粒子中にアルミナ粒子を1～10%含む請求項1記載の不定形耐火物。

【請求項3】アルミナ粒子の粒子直径が0.105mm未満である請求項2記載の不定形耐火物。

【請求項4】耐火性粒子中にアルミナ過剰スピネル粒子を5～15%含む請求項1記載の不定形耐火物。

【請求項5】結合材中にアルミナセメントを50%以上含む請求項1、2、3または4記載の不定形耐火物。

【請求項6】結合材中に乳酸アルミニウムを含む請求項1～5のいずれか記載の不定形耐火物。

【請求項7】不定形耐火物中に分散剤を0.02～0.3%含む請求項1～6のいずれか記載の不定形耐火物。

【請求項8】請求項1～7のいずれか記載の不定形耐火物から形成された不定形耐火物施工体を、炉壁の少なくとも一部に使用した廃棄物溶融炉。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロムを含まず、焼却灰等の廃棄物を溶融する廃棄物溶融炉に適した不定形耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、廃棄物の発生量は急増しており、その処理は大きな社会問題となっている。この対策として、廃棄物の減容化、無害化または再資源化が望まれており、その方策として溶融法が注目されている。溶融法は、廃棄物中の無機物を溶融スラグとして取り出し、大幅に減容する方法である。廃棄物の溶融法としては、固形廃棄物（生ごみ等）を直接熱分解し溶融処理する方法と、焼却炉で廃棄物を一次焼却し、生じた焼却灰、飛灰、下水汚泥を二次溶融する方法とがある。

【0003】いずれの溶融法においても溶融炉に使用される耐火物の侵食は、主として炉内に投入される焼却灰、飛灰、下水汚泥等の溶融スラグの成分および溶融温

度に大きく左右される。溶融スラグの成分は廃棄物の種類などにより変動するが、一般には、焼却灰、飛灰および下水汚泥の乾燥固化物等の化学組成は、 $SiO_2$ :15～45%（質量百分率であり、本明細書において同じ）、 $Al_2O_3$ :10～20%、 $CaO$ :5～45%、 $Na_2O$ :1～15%である。その他、焼却灰や飛灰には、Cd、Pb、Zn、Cu、As、Cr、Hg等の有害な金属も多く含まれている。下水汚泥中には、金属は少ないが、 $P_2O_5$ が5～15%含まれている。さらに揮発成分としてSやClの化合物等も多く含まれている。また、溶融炉の炉内温度は、1400～1650℃の高温にする必要がある。

【0004】したがって、現在は、耐食性の点から酸化クロムを含む耐火物が使用されている。酸化クロムを含む耐火物は酸化クロムの含有量が多いほど耐食性がよいが、耐火物中の酸化クロムが、高温、かつアルカリ等の雰囲気条件で使用されると、有害な六価クロムに変化するため、環境汚染問題を生ずるおそれがある。

【0005】クロムを含まない不焼成の耐火物としては、マグネシアー炭素系、アルミナー炭化ケイ素ー炭素系、アルミナ系等があるが、焼成の耐火物と同等の耐食性、耐スポーリング性を確保できないため廃棄物溶融炉用耐火物として充分ではない。また、クロムを含まない不定形耐火物で、耐食性、耐熱衝撃性、施工性に優れ廃棄物溶融炉用に適するものは知られていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、クロムを含まず、耐食性、耐スラグ浸透性、耐熱衝撃性、施工性に優れ、廃棄物溶融炉などに適する不定形耐火物の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、耐火性粒子92～99%と結合材1～8%とを含む不定形耐火物であって、耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子を15～95%含み、かつアルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子をコランダム結晶に換算した含量で5～10%含み、残部が実質的に略理論組成スピネル粒子である、ことを特徴とする不定形耐火物を提供する。ただし、上記においてスピネル粒子とは、 $MgAl_2O_4$ 結晶を含み、粒子中にMgO成分を5～60%含み、かつMgO成分と $Al_2O_3$ 成分の合計量が95%以上である粒子をいう。前記スピネル粒子中のMgO成分含有量が、5%以上かつ23%未満のものをアルミナ過剰スピネル粒子といい、23%以上かつ33%未満のものを略理論組成スピネル粒子といい、33%以上かつ60%以下のものをマグネシア過剰スピネル粒子という。

【0008】また、本発明は、上記不定形耐火物から形成された不定形耐火物施工体を、炉壁の少なくとも一部に使用した廃棄物溶融炉を提供する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本明細書において、不定形耐火物とは水を添加する前の粉体全体をいい、その不定形耐火物から形成される施工体を不定形耐火物施工体という。本発明の不定形耐火物（以下、本不定形耐火物という）は、耐火性粒子92～99%と、結合材1～8%を含む。本不定形耐火物における耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子を15～95%含む、かつアルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子をコランダム結晶に換算した含量で5～10%含む、残部がある場合には実質的に略理論組成スピネルであることを特徴とする。

【0010】ただし、本明細書において、スピネル粒子とは、 $MgAl_2O_4$ 結晶を含み、粒子中に $MgO$ 成分を5～60%含む、かつ $MgO$ 成分と $Al_2O_3$ 成分の合計量が95%以上である粒子をいう。 $MgO$ 成分が60%を超えると、耐食性はあるが耐スラグ浸透性が低下し組織的スポーリングを起こしやすくなる。 $MgO$ 成分が5%未満であると耐食性が低下する。スピネル粒子中の $MgO$ 成分が7～55%であると、さらに好ましい。

【0011】本発明においてスピネル粒子は、本質的に $MgO$ 成分と $Al_2O_3$ 成分とからなるが、不可避免的な不純物または本発明の目的、効果を損なわない程度の他の成分を含んでもよい。 $MgO$ 成分と $Al_2O_3$ 成分の合計量は97%以上であると好ましい。スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）の理論組成は、 $MgO$ 成分28%、 $Al_2O_3$ 成分72%であるが、本発明においては種々の $MgO$ ： $Al_2O_3$ 成分比のスピネル粒子を使い分けることにより、優れた効果が発揮される。

【0012】スピネル粒子中の $MgO$ 成分含有量が、5%以上かつ23%未満のものをアルミナ過剰スピネル粒子といい、23%以上かつ33%未満のものを略理論組成スピネル粒子といい、33%以上かつ60%以下のものをマグネシア過剰スピネル粒子という。アルミナ過剰スピネル粒子には通例、コランダム結晶と $MgAl_2O_4$ 結晶が析出しており、略理論組成スピネル粒子には、 $MgAl_2O_4$ 結晶のみを含み、マグネシア過剰スピネル粒子には通例、 $MgAl_2O_4$ 結晶とペリクレーズ結晶が析出している。

【0013】これらのスピネル粒子は、海水マグネシアとアルミナを、 $MgO$ ：5～60%、 $Al_2O_3$ ：40～95%の範囲になるように混合した原料混合物をロータリーキルンで焼成する方法、または、上記原料混合物を電気溶融法により溶融し、冷却、粉碎した後、整粒する方法等で作製される。焼成により得られるスピネルを焼結スピネルといい、電気溶融法で得られるスピネルを電融（溶融）スピネルという。本発明におけるスピネル粒子としては、焼結スピネル、電融（溶融）スピネルのいずれでもよく、またそれらを併用してもよい。

【0014】本不定形耐火物において耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子を15～95%含む。マグネ

シア過剰スピネル粒子の含有量が15%未満であると遊離のペリクレーズ結晶が少なく、コランダム結晶との反応による体積膨張（以下、スピネル化膨張という）が小さくなり不定形耐火物を緻密化する効果が小さい。一方、マグネシア過剰スピネル粒子の含有量が95%を超えるとスピネル化膨張が大きくなりすぎて不定形耐火物が多孔質化するためよくない。

【0015】なお、マグネシア過剰スピネル粒子の一部を $MgAl_2O_4$ 結晶とペリクレーズ結晶の量が変わらないようにマグネシア粒子と略理論組成スピネル粒子で置換してもよい。この場合のマグネシア粒子としては、海水から得た水酸化マグネシウムを高温で焼成した焼成マグネシアや、この焼成マグネシアを電融により溶融再固化し粉碎した電融マグネシア等が好ましく使用できる。マグネシア粒子の純度は95%以上であると好ましく、98%以上であるとさらに好ましい。

【0016】本発明において耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子以外にアルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子をコランダム結晶に換算した含量で5～10%含む。ここでコランダム結晶に換算するとは、コランダム結晶の含有量をいう。アルミナ粒子の場合は全量をコランダム結晶とし、アルミナ過剰スピネル粒子の場合は全量×コランダム結晶／（コランダム結晶+ $MgAl_2O_4$ 結晶）とする。

【0017】耐火性粒子中、コランダム結晶換算含有量が5%未満であると遊離のペリクレーズ結晶との反応によるスピネル化膨張が小さくなり不定形耐火物を緻密化する効果が小さくまた耐熱衝撃性も低下する。一方、逆にコランダム結晶換算含有量が10%を超える場合は、スピネル化膨張が大きくなりすぎて不定形耐火物が多孔質化し、耐食性や耐スラグ浸透性が低下する。より好ましいコランダム結晶換算含有量は6～9%である。

【0018】アルミナ粒子を使用する場合には、耐火性粒子中、アルミナ粒子の含有量が1～10%であると好ましい。また、アルミナ過剰スピネル粒子を使用する場合には、耐火性粒子中、アルミナ過剰スピネル粒子の含有量が5～15%であると好ましい。なお、アルミナ過剰スピネル粒子中のコランダム結晶の含有量としては70～80%が入手性などの点から好ましい。

【0019】本発明におけるアルミナ粒子としては、焼成アルミナ、電融アルミナ等が使用できる。これらは、一般的にバイヤー法、または電融法により製造され粉碎して耐火性粒子として整粒調整されたものが用いられる。アルミナ粒子の純度は95%以上であると好ましく、98%以上であるとさらに好ましい。

【0020】本不定形耐火物における耐火性粒子は、マグネシア過剰スピネル粒子、アルミナ過剰スピネル粒子および／またはアルミナ粒子以外に残部がある場合は、残部を実質的に略理論組成スピネル粒子とする。したがって、耐火性粒子に存在する結晶としては、実質的にM

g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶、コランダム結晶およびペリクレーズ結晶となる。

【0021】耐火性粒子中、各スピネル粒子は、主として骨材部を構成し、耐火物としての性質を特徴づける。したがって、耐火性粒子中の各スピネル粒子の含量を92%以上とするのが好ましい。

【0022】本発明における耐火性粒子としては、粒子直径が10μm～20mmであると好ましい。本明細書において、粗粒とは粒子直径1.19mm以上5mm未満の粒子をいい、中粒とは粒子直径0.105mm以上1.19mm未満の粒子をいい、微粒とは粒子直径0.105mm未満の粒子をいう。

【0023】スピネル粒子としては、組成に応じて粒子直径の異なる粒子を使い分けることが好ましい。すなわち、略理論組成スピネル粒子は、粗粒および中粒を主体とすると、耐食性や体積安定性の点で好ましい。マグネシア過剰スピネル粒子は、粗粒、中粒および微粒を主体とすると、耐食性やスピネル化膨張による不定形耐火物の緻密化に効果的である。アルミナ過剰スピネル粒子は、微粒を主体とすると、スピネル化膨張による不定形耐火物の緻密化に、より効果的である。同様の理由により、アルミナ粒子を使用する場合は、微粒が好ましく、粒子直径5μm以下の微粒（以下、超微粉という）であるとさらに好ましい。マグネシア粒子を使用する場合も超微粉が好ましい。

【0024】本不定形耐火物は結合材を1～8%含む。結合材が1%未満であると、不定形耐火物の機械的強度が低下し、8%を超えると耐熱性や耐食性が低下する。耐火性粒子93～98%と結合材2～7%とを含むものがさらに好ましい。

【0025】結合材としては、水の共存下で水和反応を起こし硬化作用をもたらすものであればよく、結合材がアルミナセメントであると耐食性、耐熱性、機械的強度などの点でさらに好ましい。アルミナセメントとしては、一般にカルシウムアルミネートを主成分とする種々のアルミナセメント（類似の水硬性アルミナ化合物を含む）が使用できる。結合材中のアルミナセメントの含有量は、50%以上であると好ましい。

【0026】また、本不定形耐火物において、結合材中に乳酸アルミニウムを含有すると好ましい。乳酸アルミニウムとしては、乳酸アルミニウム正塩Al(OCOC(H)(OH)CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、や塩基性乳酸アルミニウムAl(OH)(OCOC(H)(OH)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>2</sub>(OCOC(H)(OH)CH<sub>3</sub>)およびこれらの水和物等が挙げられる。アルミナセメントの一部を乳酸アルミニウムで置き換えることにより、不定形耐火物施工体が緻密化し、熱間強度、耐食性がさらに向上する。

【0027】結合材が乳酸アルミニウムとSiO<sub>2</sub>成分とを含むと緻密化が進行するためさらに好ましい。例えば、化学組成がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:24%、SiO<sub>2</sub>:11.5

%、乳酸:31%、残部が結晶水からなる白色粉末は高温でα-アルミナと少量のムライトを生成することから好ましい。なお、本発明において、乳酸アルミニウムは不定形耐火物中に0.1～2%含まれるのが好ましい。

【0028】さらに水酸化アルミニウムと、クエン酸および乳酸との複合塩を不定形耐火物中に含むと消化防止性もありマグネシア過剰スピネル粒子の耐消化性が向上するため好ましい。このような複合塩としては、例えば化学組成がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:17.5%、乳酸:46.5%、クエン酸:33%の白色粉末がある。本発明において、前記複合塩は不定形耐火物中に0.1～2%含まれるのが好ましい。0.1%未満であると消化防止効果が小さく、2%を超えると不定形耐火物施工体が多孔質化するため好ましくない。

【0029】結合材としては、粒子直径5μm以下（すなわち超微粉）で、かつ水和反応を生じるもの、例えばシリカフラワーなども使用できる。

【0030】本不定形耐火物に所定量の水を加えて施工するにあたり、耐火性粒子の機能をより有効に発揮させるためには、分散剤または硬化調整剤を併用するのが好ましい。分散剤や硬化調整剤は、作業性や施工気温による影響を少なくするために添加する。

【0031】分散剤としては、トリポリリン酸ナトリウム、β-ナフタレンスルホン酸塩等が好ましく使用できる。分散剤は、不定形耐火物中に0.02～0.3%含まれるのが好ましい。

【0032】硬化調整剤には、硬化促進剤と硬化遅延剤とがある。硬化促進剤としては、生石灰、炭酸リチウム等が好ましく使用でき、硬化遅延剤としては、シュウ酸、ホウ酸等が好ましく使用できる。なお、15℃未満の低温では、アルミナセメントの硬化が遅く、30℃を超えると硬化が早くなるため、硬化調整剤の添加量は、施工時の気温によって変更する必要がある。一般的には硬化調整剤は、不定形耐火物中に0.05～0.2%含まれるのが好ましい。なお、分散剤や硬化調整剤は、耐火性粒子と結合材の混合物にあらかじめ混ぜておいてもよく、混練時に加える水に溶解または懸濁させて添加してもよい。

【0033】本不定形耐火物は施工性に優れ、本不定形耐火物から形成された不定形耐火物施工体（以下、本不定形耐火物施工体という）も緻密である。また、本不定形耐火物は均一に分散された種々のスピネル粒子を含み、使用中では、加熱によりスピネル化し不定形耐火物が緻密化するため、耐食性が優れ、熔融スラグの浸透が少なく、組織的スポーリングを起こしにくい。

【0034】本発明の廃棄物熔融炉は、本不定形耐火物施工体を廃棄物熔融炉の炉壁の少なくとも一部に使用する。特に熔融スラグと接触する部分の炉壁を本不定形耐火物施工体で構成すると、耐食性、耐久性などの点で

好ましい。この場合、焼却灰などの熔融スラグに含まれる $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等の成分は、スピネル粒子等と反応するが、スピネル粒子との反応物は高粘性物質となるので、本不定形耐火物施工体で構成した炉壁は、耐スラグ浸透性がよく、耐食性が低下しにくく、耐熱衝撃性も高いと考えられる。

【0035】このように、本不定形耐火物施工体は、熔融スラグ等に対する耐スラグ浸透性に優れ、結果として高い耐食性と耐熱衝撃性をもつ、耐久性の大きい炉壁を形成する。また、本不定形耐火物施工体は、廃棄物熔融炉用に最適であるが、鉄鋼用、非鉄金属用、セメント用等の各種炉や焼却炉にも好ましく使用される。

【0036】

【実施例】以下に実施例（例1～例12）および比較例（例13～例18）を挙げて本発明を説明する。表1、表2、表3に示した原料配合割合（質量比）となるように各原料を秤取し、万能ミキサで混合しながら表中に示した水（原料に対して外掛、%）を添加し混練物を得た。この混練物を、内寸40mm×40mm×160mmの型にバイブレータで振動を与えながら鑄込み、所定時間養生した後に脱型し、110℃にて24時間乾燥して供試体を得た。

【0037】なお、表1、表2、表3における各原料は以下のとおりである。

粒子C1：略理論組成スピネル粒子（焼結品）の粗粒。

粒子C2：略理論組成スピネル粒子（焼結品）の中粒。

粒子D1：マグネシア過剰スピネル粒子（焼結品）の粗粒。粒子中、ペリクレス結晶が75%、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 結晶が25%。

粒子D2：マグネシア過剰スピネル粒子（焼結品）の中粒。粒子中、ペリクレス結晶が75%、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 結晶が25%。

粒子D3：マグネシア過剰スピネル粒子（焼結品）の微粒。粒子中、ペリクレス結晶が75%、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 結晶が25%。

粒子E1：アルミナ過剰スピネル粒子（焼結品）の微粒。粒子中、コランダム結晶が75%、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 結晶が25%。

粒子F1：アルミナ粒子の超微粉。

【0038】不定形1： $\text{Al}_2\text{O}_3$ を96%含むアルミナ質不定形耐火物。

不定形2： $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を10%含むアルミナクロミア質不定形耐火物。

アルミナセメント： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分73%、 $\text{CaO}$ 分26%で、比表面積が6000 $\text{cm}^2/\text{g}$ のもの。

乳酸塩：乳酸アルミニウム（多木化学社製、商品名：タキセラムM-2500）。

乳酸複合塩：水酸化アルミニウムと、クエン酸および乳酸とからなる混合塩（多木化学社製、商品名：タキセラ

ムAS-300）。

分散剤：トリポリリン酸ナトリウム。

【0039】粒子C1、粒子C2、粒子D1、粒子D2、粒子D3、粒子E1および粒子F1の化学組成、結晶形態を表4に示す。例17、例18においては、アルミナセメントに加えて、粒子直径5 $\mu\text{m}$ 以下のアルミナ粒子も配合した。

【0040】〔評価結果〕例1～例18で得られた供試体の特性を測定、評価し、表1、表2、表3に示した。評価項目、測定法は以下のとおりである。

嵩密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）：耐火物試験法（JIS R2205に準拠）により測定。

曲げ強度A（MPa）：110℃にて24時間熱処理した後の室温3点曲げ強度。

曲げ強度B（MPa）：1500℃にて3時間熱処理した後の室温3点曲げ強度。

【0041】耐熱衝撃性（回）：1300℃にて3時間焼成した供試体を、1300℃の電気炉中で15分間保持した後、炉外に取り出し急冷するサイクルを繰り返す。剥離にいたるまでの回数を測定した。上記サイクルの回数は25回を限度とした。耐熱衝撃性は、剥離にいたるまでの回数が多い方が良好である。なお、25回反復した時点で剥離がないものを表中「25+」と表した。

【0042】耐食性指数およびスラグ浸透深さ（mm）：供試体から複数の台形柱状のテストピースを切り出し、研磨して所定の寸法にし、これを回転ドラム内に内張りした。次いで、回転ドラムを回転させながら、回転ドラムの軸線方向に酸素プロパン炎を吹込み1600℃に加熱した。1600℃に保持した状態で、優食材として、焼却灰および飛灰の合成スラグを回転ドラム内に投入し6時間回転させた。合成スラグの化学組成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：16%、 $\text{CaO}$ ：32%、 $\text{SiO}_2$ ：32%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：8%、 $\text{K}_2\text{O}$ ：2%、 $\text{Na}_2\text{O}$ ：2%、 $\text{MgO}$ ：2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ：6%である。合成スラグは30分毎に新しく投入して試験した。

【0043】回転ドラムを冷却後、テストピースを取り出して切断し、溶損量（mm）、スラグ浸透深さ（mm）をテストピースの各部で測定し、平均値を求めた。例18の溶損量を100とした場合の各例の溶損量の比を、耐食性指数として算出した。耐食性指数は、小さいものが耐食性が良好であることを示す。

【0044】耐消化性試験における質量増加率（%）：学振法7の「ドロマイトクリンカーの消化性試験方法」によるもので、134℃にて3気圧のオートクレーブ中で2時間保持した後の質量増加率（%）を測定した。耐消化性は質量増加率が小さいほど優れている。

【0045】

【表1】

例		1	2	3	4	5	6
原料	粒子C 1	45	45	45	—	—	—
	粒子C 2	20	20	20	—	—	—
	粒子D 1	—	—	—	45	45	45
	粒子D 2	—	—	—	20	20	20
	粒子D 3	24	22	19	23	21	18
	粒子E 1	—	9	12	—	9	12
	粒子F 1	7	—	—	7	—	—
	7-己内酯	3	3	3	5	5	5
	乳酸室	1	1	1	—	—	—
	乳酸混合塩	1	1	1	1	1	1
	分散剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	添加水量	5.2	5.4	5.5	5.3	5.5	5.6
評価結果	密比重	2.98	2.96	2.95	2.96	2.92	2.91
	曲げ強度A	6.2	6.5	6.4	6.6	6.8	6.2
	曲げ強度B	7.9	7.3	7.1	7.5	7.0	6.8
	耐熱衝撃性	25+	25+	25+	25+	25+	25+
	耐食性指数	85	87	88	89	86	90
	溶透率	3.2	3.9	3.8	3.6	3.6	3.4
	質量増加率	0.1	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5

【0046】

【表2】

例		7	8	9	10	11	12
原料	粒子C 1	45	45	45	—	—	—
	粒子C 2	—	—	—	20	20	20
	粒子D 1	—	—	—	45	45	45
	粒子D 2	20	20	20	—	—	—
	粒子D 3	26	23	19	26	24	21
	粒子E 1	—	9	12	—	9	12
	粒子F 1	7	—	—	7	—	—
	7-己内酯	3	3	3	—	—	—
	乳酸室	1	1	1	2	2	2
	乳酸混合塩	1	1	1	1	1	1
	分散剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	添加水量	6.3	5.4	5.5	4.9	5.2	5.3
評価結果	密比重	2.97	2.95	2.94	2.95	2.94	2.96
	曲げ強度A	6.5	6.6	6.5	6.0	6.4	6.2
	曲げ強度B	8.0	7.5	7.2	7.4	7.1	6.5
	耐熱衝撃性	25+	25+	25+	25+	25+	25+
	耐食性指数	86	88	87	87	86	91
	溶透率	3.1	2.8	3.0	3.3	3.7	3.2
	質量増加率	0.3	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2

【0047】

【表3】

例		13	14	15	16	17	18
原 料	粒子C 1	45	45	—	—	—	—
	粒子C 2	—	—	20	20	—	—
	粒子D 1	—	—	45	45	—	—
	粒子D 2	20	20	—	—	—	—
	粒子D 3	25	19	25	15	—	—
	粒子E 1	—	—	5	17	—	—
	粒子F 1	8	12	—	—	—	—
	不定形 1	—	—	—	—	91	—
	不定形 2	—	—	—	—	—	91
	ろくろ材	8	8	—	—	4	4
評 価 結 果	乳鉢室	1	1	5	5	—	—
	アルミナ粒子	—	—	—	—	5	5
	乳鉢複合層	1	1	1	1	—	—
	分散剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	添加水量	5.1	5.2	5.2	5.4	4.5	4.5
	密度	2.95	2.96	2.92	2.94	3.35	3.30
	曲げ強度A	4.3	4.5	4.0	4.2	14.5	12.2
	曲げ強度B	4.8	5.2	4.5	2.8	20.4	35.7
	耐熱衝撃性	20	12	18	6	8	15
	耐食性指数	98	114	105	131	162	100
	浸透率	5.1	7.2	4.9	8.0	7.0	2.5
	質量増加率	0.4	0.7	0.5	0.6	—	—

【0048】

【表4】

粒子	化学組成 (%)					結晶形態
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
C 1、C 2	75.0	25.0	0.21	0.15	0.03	スピネル
D 1、D 2	49.0	50.0	0.74	0.12	0.06	ペリクレーズ
D 3						スピネル
E 1	88.0	10.0	0.20	0.10	0.02	コランダム スピネル
F 1	95.0	—	—	0.02	0.01	コランダム

【0049】

【発明の効果】本不定形耐火物は、施工しやすく、施工後、熔融金属、熔融スラグ、ガラス等に対して優れた耐食性、耐スラグ浸透性、耐熱衝撃性を有し、しかも耐久

性のある炉壁を形成する。さらに、クロムを含まないためクロム汚染の原因となるおそれがない。よって、本不定形耐火物は、廃棄物熔融炉等に使用されているクロム系耐火物を代替できる。